

Rec'd PCT/PTC

2004

10/511268

PCT/JP03/04932

17.04.03

日本国特許庁

JAPAN PATENT OFFICE

REC'D 09 MAY 2003

WIPO

PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application:

2002年 4月26日

出願番号

Application Number:

特願2002-125380

[ST.10/C]:

[JP2002-125380]

出願人

Applicant(s):

住友電気工業株式会社

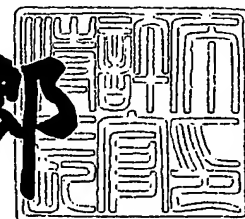
PRIORITY
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 2月12日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3006743

【書類名】 特許願

【整理番号】 1020250

【提出日】 平成14年 4月26日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01B 12/00

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪市此花区島屋一丁目1番3号 住友電気工業株式会
社 大阪製作所内

 【氏名】 母倉 修司

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪市此花区島屋一丁目1番3号 住友電気工業株式会
社 大阪製作所内

 【氏名】 大松 一也

【特許出願人】

 【識別番号】 000002130

 【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号

 【氏名又は名称】 住友電気工業株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100064746

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 深見 久郎

【選任した代理人】

 【識別番号】 100085132

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 森田 俊雄

【選任した代理人】

 【識別番号】 100083703

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 仲村 義平

【選任した代理人】

【識別番号】 100091409

【弁理士】

【氏名又は名称】 伊藤 英彦

【選任した代理人】

【識別番号】 100099922

【弁理士】

【氏名又は名称】 甲田 一幸

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 008693

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 酸化物超電導薄膜の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 原料にレーザー光を照射することにより前記原料から飛散した物質を単結晶基板上に蒸着させるレーザー蒸着法により、前記単結晶基板上に酸化物超電導薄膜を形成する酸化物超電導薄膜の製造方法であって、前記原料に照射する前記レーザー光のレーザー周波数を少なくとも 2 段階に分けて前記酸化物超電導薄膜を形成することを特徴とする、酸化物超電導薄膜の製造方法。

【請求項 2】 第 1 段階のレーザー周波数が第 2 段階のレーザー周波数よりも小さいことを特徴とする、請求項 1 に記載の酸化物超電導薄膜の製造方法。

【請求項 3】 レーザーパワーが 4 0 0 m J 以上であることを特徴とする、請求項 1 または 2 に記載の酸化物超電導薄膜の製造方法。

【請求項 4】 前記レーザー蒸着時の前記単結晶基板の温度が 6 0 0 °C 以上 1 2 0 0 °C 未満であることを特徴とする、請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の酸化物超電導薄膜の製造方法。

【請求項 5】 前記レーザー蒸着時のガス圧力が 1 . 3 3 P a 以上 6 6 . 6 P a 以下であることを特徴とする、請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の酸化物超電導薄膜の製造方法。

【請求項 6】 前記レーザー蒸着時の雰囲気中に酸素が含まれていることを特徴とする、請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載の酸化物超電導薄膜の製造方法。

【請求項 7】 前記酸化物超電導薄膜は R E 1 2 3 構造を有し、かつ R E が希土類元素およびリ튬元素の少なくともいずれかを含む材質からなることを特徴とする、請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載の酸化物超電導薄膜の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、酸化物超電導薄膜の製造方法に関するものであり、特に、レーザー蒸着法により単結晶基板上に酸化物超電導薄膜を製造する方法に関するものである

【0002】

【従来の技術】

単結晶基板上に超電導薄膜を蒸着する方法は、たとえば以下の文献に記載されている。

【0003】

文献：B. Schey et al., "Large Area Pulsed Laser Deposition of YBCO Thin Films", IEEE TRANSACTIONS ON APPLIED SUPERCONDUCTIVITY, VOL.9, NO.2, JUNE 1999, pp.2359-2362

この文献には、成膜方法としてレーザアブレーション法が用いられている。つまり、ターゲットにレーザを照射することでターゲットから飛散した物質を基板上に堆積することにより、酸化物超電導薄膜が基板上に形成される。

【0004】

これにより、たとえば $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ (YBCO) などの酸化物超電導薄膜を広い面積に形成することができると記載されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、上記文献に記載された方法では高い臨界電流密度を得るための種々のプロセス条件をつかめていなかったため、その方法により得られる酸化物超電導薄膜では臨界電流密度の特性は低いものにとどまっていた。

【0006】

それゆえ本発明の目的は、従来例よりも高い臨界電流密度を有する酸化物超電導薄膜の製造方法を提供することである。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明の酸化物超電導薄膜の製造方法は、原料にレーザ光を照射することにより原料から飛散した物質を基板上に蒸着させるレーザ蒸着法により、単結晶基板上に酸化物超電導薄膜を形成する酸化物超電導薄膜の製造方法であって、原料に照射するレーザ光のレーザ周波数を少なくとも2段階に分けて酸化物超

電導薄膜を形成することを特徴とするものである。

【0008】

本願発明者らは、鋭意検討した結果、レーザー周波数を少なくとも2段階に分けて酸化物超電導薄膜を形成することにより、単一のレーザー周波数で酸化物超電導薄膜を成膜する場合よりも、高い臨界電流密度を有する酸化物超電導薄膜を形成できることを見出した。

【0009】

通常、酸化物超電導薄膜の成膜過程は、基板表面に種結晶が形成される種結晶形成過程と、その種結晶から結晶が成長する結晶成長過程とに分けることができる。本発明では、レーザー周波数を少なくとも2段階に分けることにより、第1段階目のレーザー周波数を種結晶の形成に適した周波数とするとともに、第2段階目のレーザー周波数を結晶成長に適した周波数とすることができる。これにより、高い臨界電流密度を有する酸化物超電導薄膜を形成することができる。

【0010】

上記の酸化物超電導薄膜の製造方法において好ましくは、第1段階のレーザー周波数が第2段階のレーザー周波数よりも小さい。

【0011】

このようにレーザー周波数を具体的に制御することによって、上述したようなさらに高い臨界電流密度を有する酸化物超電導薄膜を製造することが可能となる。

【0012】

上記の酸化物超電導薄膜の製造方法において好ましくは、レーザーパワーが400mJ以上である。

【0013】

このようにレーザーパワーを設定することによって、臨界電流密度の高い酸化物超電導薄膜を得ることができる。

【0014】

上記の酸化物超電導薄膜の製造方法において好ましくは、レーザー蒸着時の基板の温度が600℃以上1200℃未満である。

【0015】

このように基板の温度を設定することにより、臨界電流密度の高い酸化物超電導薄膜を得ることができる。

【0016】

上記の酸化物超電導薄膜の製造方法において好ましくは、レーザー蒸着時のガス圧力が1.33Pa以上66.66Pa以下である。

【0017】

このようにガス圧力を設定することにより、臨界電流密度の高い酸化物超電導薄膜を得ることができる。

【0018】

上記の酸化物超電導薄膜の製造方法において好ましくは、レーザー蒸着時の雰囲気中に酸素が含まれている。

【0019】

このように酸素が含まれていることにより、臨界電流密度の高い酸化物超電導薄膜を得ることができる。

【0020】

上記の酸化物超電導薄膜の製造方法において好ましくは、酸化物超電導薄膜は、RE123構造を有し、かつREが希土類元素およびイットリウム元素の少なくともいずれかを含む材質からなっている。

【0021】

このように大電流通電が可能なRE123構造の酸化物超電導薄膜を用いることによって、電力用途に好適な酸化物超電導薄膜を得ることができる。

【0022】

なお、本願明細書における「RE123構造」とは、 $RE_xBa_yCu_zO_{7-d}$ において、 $0.7 \leq x \leq 1.3$ 、 $1.7 \leq y \leq 2.3$ 、 $2.7 \leq z \leq 3.3$ であることを意味する。また、「RE123構造」のREは、希土類元素およびイットリウム元素の少なくともいずれかを含む材質を意味する。

【0023】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施の形態について図に基づいて説明する。

【0024】

図1は、本発明の一実施の形態における酸化物超電導薄膜の製造方法を示す図である。図1を参照して、まずターゲット（原料）1に対して基板10が所定角度だけ傾いた状態でヒータ2上に配置される。この傾斜状態で基板10の所定部分をマスク（図示せず）で覆い、レーザーアブレーション法によりターゲット1にレーザー光3が照射される。これにより、ターゲット1から飛散された物質（ブルーム）4が、基板10の露出表面に蒸着されることにより酸化物超電導薄膜が形成される。

【0025】

このターゲット1に照射するレーザー光のレーザー周波数は、図2に示すように2段階（ステップS1、S2）に分けられる。また、第1段階目のレーザー照射（ステップS1）におけるレーザー周波数は、第2段階目のレーザー照射（ステップS2）のレーザー周波数よりも小さいことが好ましい。またこのレーザー照射において、レーザーパワーは好ましくは400mJ以上であり、より好ましくは600mJ以上であり、さらに好ましくは800mJ～1000mJである。

【0026】

またレーザー蒸着時の基板10の温度は好ましくは600℃以上1200℃未満であり、より好ましくは800℃以上1200℃未満である。

【0027】

またレーザー蒸着時のガス圧力は1.33Pa以上66.66Pa以下であることが好ましく、レーザー蒸着時の雰囲気中に酸素が含まれていることが好ましい。

【0028】

なお、上記においては、2段階にレーザー周波数を変えた場合について説明したが、レーザー周波数は3段階以上に換えられてもよい。

【0029】

次に、上記の製造方法により形成される酸化物超電導薄膜について説明する。

図3は、本発明の一実施の形態における酸化物超電導薄膜の構成を概略的に示す断面図である。図3を参照して、酸化物超電導薄膜13は、基板10上に形成されている。この基板10は、サファイア単結晶基板11と、たとえば酸化セリウムよりなる中間層12とを有している。この酸化物超電導薄膜13は、たとえば $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ よりなっている。

【0030】

なお、酸化物超電導薄膜13は、サファイア単結晶基板11上に直接形成されていてもよい。

【0031】

【実施例】

以下、本発明の実施例について説明する。

【0032】

(実施例1)

アルミン酸ランタン単結晶基板上にレーザーアブレーション法により、ホルミウム系超電導薄膜($\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$: HoBCO)を形成した。その際、レーザーの繰返し周波数をパラメータとして変化させた。第1ステップの繰返し周波数で10分間成膜した後、第2ステップの繰返し周波数で10分間成膜した。なお、成膜時の雰囲気は酸素ガスを13.33Paとし、基板温度を900℃とし、レーザーのパワーを900mJとして各々一定とした。超電導層の特性を見るために、 HoBCO 超電導層の液体窒素中における自己磁場下での臨界電流密度の測定を実施した。その結果を表1に示す。

【0033】

【表 1】

第1段階と第2段階のレーザー繰返し周波数と HoBCO 超電導層の液体窒素中における自己磁場下での臨界電流密度

第2段階周波数(Hz) 第1段階周波数(Hz)	1	5	20	40	100	200
1	0.9	1.9	3.0	2.8	1.5	1.3
5	0.4	0.7	3.0	4.0	3.2	1.8
20	0.3	0.4	0.8	2.0	1.8	1.5
40	0.2	0.3	0.4	0.8	1.2	1.2
100	0.1	0.1	0.3	0.3	0.6	1.2
200	0.0	0.1	0.1	0.2	0.3	1.1

【0034】

表1の結果より、レーザーの繰返し周波数において、第1ステップの繰返し周波数が第2ステップの繰返し周波数よりも小さいときに、臨界電流密度が高くなっていることがわかる。

【0035】

(実施例2)

アルミン酸ランタン単結晶基板上にレーザーアブレーション法により、ホルミウム系超電導薄膜 ($\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$: HoBCO) を形成した。その際、レーザーエネルギーをパラメータとして変化させた。なお、成膜時には、第1ステップでは5Hzの繰返し周波数で10分間成膜した後、第2ステップでは40Hzの繰返し周波数で10分間成膜した。成膜雰囲気は酸素ガスを13.3Paとし、基板温度を900℃として各々一定とした。超電導層の特性を見るために、 HoBCO 超電導層の液体窒素中における自己磁場下での臨界電流密度の測定を実施した。その結果を表2に示す。

【0036】

【表 2】

レーザーパワーと HoBCO 超電導層の液体窒素中における
自己磁場下での臨界電流密度

レーザーパワー(mJ)	200	300	400	500	600	700	800	900	1000
HoBCO の臨界電流密度 (MA/cm ²)	0	0	1.5	2.3	2.8	3.4	3.6	4.0	3.8

【0037】

表 2 の結果より、レーザーエネルギーが 400 mJ 以上のとき、臨界電流密度が高くなっていることがわかる。

【0038】

(実施例 3)

アルミン酸ランタン単結晶基板上にレーザーアブレーション法により、ホルミウム系超電導薄膜 ($\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$: HoBCO) を形成した。その際、基板温度をパラメータとして変化させた。なお、成膜時には、第 1 ステップでは 5 Hz の繰返し周波数で 10 分間成膜した後、第 2 ステップでは 40 Hz の繰返し周波数で 10 分間成膜した。成膜雰囲気は酸素ガスを 13.3 Pa とし、レーザーのパワーを 900 mJ として各々一定とした。超電導層の特性を見るために、HoBCO 超電導層の液体窒素中における自己磁場下での臨界電流密度の測定を実施した。その結果を表 3 に示す。

【0039】

【表 3】

基板温度と HoBCO 超電導層の液体窒素中における自己磁場下での臨界電流密度

基板温度(°C)	400	500	600	800	900	1000	1100	1200
HoBCO の臨界電流密度 (MA/cm ²)	0	0	1.8	3.1	4.0	3.8	3.5	0

【0040】

表 3 の結果より、基板温度が 600 °C 以上 1200 °C 未満のとき、臨界電流密度が高くなることがわかる。

【0041】

(実施例 4)

アルミン酸ランタン単結晶基板上にレーザーアブレーション法により、ホルミウム系超電導薄膜 ($\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$: HoBCO) を形成した。その際、成膜酸素ガスの圧力をパラメータとして変化させた。なお、成膜時には、第1ステップでは5 Hzの繰返し周波数で10分間成膜した後、第2ステップでは40 Hzの繰返し周波数で10分間成膜した。基板温度を900℃とし、レーザーのパワーを900 mJとして各々一定とした。超電導層の特性を見るために、 HoBCO 超電導層の液体窒素中における自己磁場下での臨界電流密度の測定を実施した。その結果を表4に示す。

【0042】

【表4】

ガス圧と HoBCO 超電導層の液体窒素中における自己磁場下での臨界電流密度

ガス圧 (Pa)	0.07	0.13	1.33	6.67	13.33	26.66	66.66	133.3
HoBCO の臨界電流密度 (MA/cm^2)	0	0.1	1.2	2.7	4.0	2.8	2.2	0

【0043】

表4の結果より、ガス圧が1.33 Pa以上66.66 Pa以下のとき、臨界電流密度が高くなることがわかる。

【0044】

(実施例 5)

アルミン酸ランタン単結晶基板上にレーザーアブレーション法により、ホルミウム系超電導薄膜 ($\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$: HoBCO) を形成した。その際、成膜雰囲気中のガス種をパラメータとして変化させた。なお、成膜時には、第1ステップでは5 Hzの繰返し周波数で10分間成膜した後、第2ステップでは40 Hzの繰返し周波数で10分間成膜した。基板温度を900℃とし、レーザーのパワーを900 mJとし、雰囲気ガス圧を13.33 Paとして各々一定とした。超電導層の特性を見るために、 HoBCO 超電導層の液体窒素中における自己磁場下での臨界電流密度の測定を実施した。その結果を表5に示す。

【0045】

【表 5】

ガス種と HoBCO 超電導層の液体窒素中における自己磁場下での臨界電流密度

ガス種	アルゴン	材	クリプトン	ヘリウム	窒素	酸素	水素
HoBCO の臨界電流密度 (MA/cm ²)	0	0	0	0	0	4.0	0.1

【0046】

表5の結果より、ガス種が酸素のとき、臨界電流密度が高いことがわかる。

今回開示された実施の形態および実施例はすべての点で例示であって制限的なものではないと考えられるべきである。本発明の範囲は上記した説明ではなくて特許請求の範囲によって示され、特許請求の範囲と均等の意味および範囲内でのすべての変更が含まれることが意図される。

【0047】

【発明の効果】

以上説明したように本発明の酸化物超電導薄膜の製造方法によれば、レーザー周波数を少なくとも2段階に分けることにより、第1段階目のレーザー周波数を種結晶の形成に適した周波数とするとともに、第2段階目のレーザー周波数を結晶成長に適した周波数とすることができる。これにより、高い臨界電流密度を有する酸化物超電導薄膜を形成することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の一実施の形態における酸化物超電導薄膜の製造方法を説明するための図である。

【図2】 レーザー蒸着法におけるレーザー光のレーザー周波数を2段階に分けて酸化物超電導薄膜を形成する工程を示す図である。

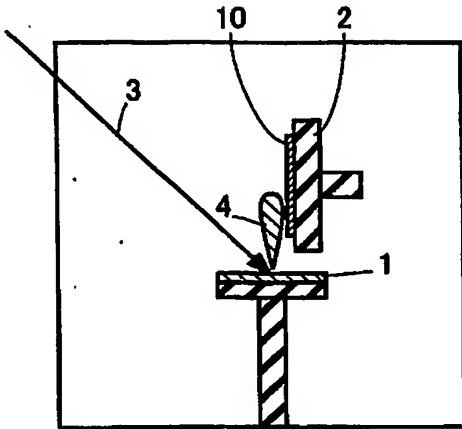
【図3】 本発明の一実施の形態における酸化物超電導薄膜の構成を概略的に示す断面図である。

【符号の説明】

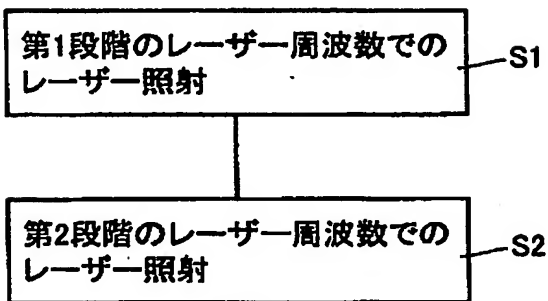
- 1 ターゲット、2 ヒータ、3 レーザー光、4 プルーム、10 基板、
11 サファイア単結晶基板、12 中間層、13 酸化物超電導薄膜。

【書類名】 図面

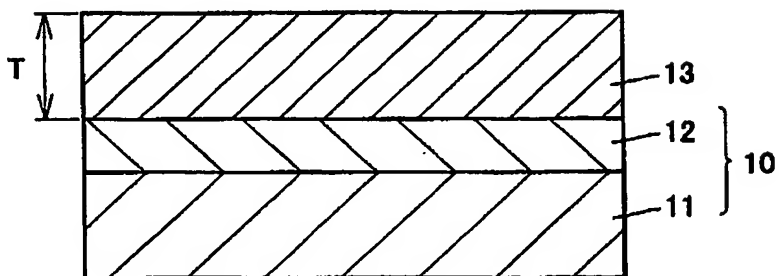
【図 1】



【図 2】



【図 3】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高い臨界電流密度を有する酸化物超電導薄膜を形成できる酸化物超電導薄膜の製造方法を提供する。

【解決手段】 本発明の酸化物超電導薄膜の製造方法は、ターゲット 1 にレーザー光 3 を照射することによりターゲット 1 から飛散した物質 4 を単結晶基板 1 1 を含む基板 1 0 上に蒸着させるレーザー蒸着法により、基板 1 0 上に酸化物超電導薄膜 1 3 を形成する製造方法であって、ターゲット 1 に照射するレーザー光 3 のレーザー周波数を少なくとも 2 段階に分けて酸化物超電導薄膜 1 3 を形成することを特徴とする。

【選択図】 図 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000002130]

1. 変更年月日 1990年 8月29日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号

氏 名 住友電気工業株式会社